

## 明細書

## 水酸化カルシウム、それを含有する樹脂組成物および成形品

## 5 技術分野

本発明は、特定の化合物を固溶してなる水酸化カルシウム、それを含有する樹脂組成物および成形品に関する。また本発明は、該水酸化カルシウムからなる合成樹脂用安定剤に関する。

## 10 背景技術

合成樹脂、特に含ハロゲン樹脂は、熱や光に対して不安定で、経時劣化したり、架橋反応時、成形加工時などに劣化することがあるので、安定剤として鉛化合物、有機錫化合物、およびCd/Ba系、Ba/Zn系、Ca/Zn系などの複合有機酸塩等が使用されてきた。しかしながら、これらの安定剤の毒性、これらの安定剤による地球環境の汚染が問題視されるようになり、合成樹脂用として、より安全で安価な水酸化カルシウムを主成分とした各種安定剤が開発してきた（特許文献1および2参照）。

しかし、水酸化カルシウムは、水中への生石灰の溶解度が高いため、結晶成長しやすく比表面積が小さく（特許文献3参照）、ハロゲン捕捉性に限界があった。  
また、水酸化カルシウム系安定剤を合成樹脂に配合した場合、鉛化合物、有機錫化合物を合成樹脂に配合した場合に比べると熱安定性が劣り、初期着色性が非常に劣るという欠点があった。

これらの欠点に拘らず、水酸化カルシウムは安全性が高く、安価であるので、合成樹脂用の安定剤として用いることが期待され、その改良が望まれていた。

25 (特許文献1) 特開平6-316662号公報

(特許文献2) 特開平11-193336号公報

(特許文献3) 特開2001-123071号公報

## 発明の開示

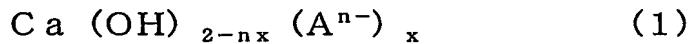
従って本発明は、高比表面積を有し、酸中和性、ハロゲン捕捉性に優れた水酸化カルシウムを提供することを目的とする。

また、本発明は、加工時における長期熱安定性に優れ、初期着色性に優れ、かつ二次加工または架橋時の熱または電子線により発生する酸を受酸する能力に優れた樹脂組成物およびそれからなる成形品を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、高比表面積を有し、酸中和性、ハロゲン捕捉性に優れた水酸化カルシウムを含有する合成樹脂用安定剤を提供することを目的とする。

本発明者は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、水酸化カルシウムを製造すると、比表面積の極めて高い水酸化カルシウムが得られることを見出し本発明を完成した。

即ち本発明は、下記式(1)



で表される水酸化カルシウムである。式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 $\text{A}^{n-}$ は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。

また本発明は、(i) 合成樹脂100重量部、および  
(ii) 下記式(1)

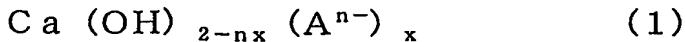


(但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 $\text{A}^{n-}$ は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム0.1～10重量部、  
からなる樹脂組成物である。

さらに本発明は、上記樹脂組成物からなる成形品を包含する。

加えて本発明は、下記式(1)



(但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 $\text{A}^{n-}$ は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

- 5 で表される水酸化カルシウム化合物からなる合成樹脂用安定剤を包含する。

(発明の効果)

本発明の水酸化カルシウムは、その製造過程で、結晶成長が抑制され、微細結晶を有するので、比表面積が大きく高活性であり、酸中和性やハロゲン捕捉性が大きく、合成樹脂の安定剤として好適に用いることができる。

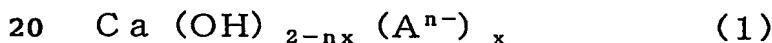
- 10 本発明の樹脂組成物およびそれからなる成形品は、上記水酸化カルシウムを含有するので、熱安定性、特に長期熱安定性に優れ、初期着色性が優れている。さらに、二次加工または架橋時の熱または電子線により発生する酸の受酸能力に優れている。

- 15 本発明の合成樹脂用安定剤は、合成樹脂に優れた熱安定性および初期着色性を付与する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに具体的に説明する。

本発明の水酸化カルシウムは、下記式(1)



で表すことができる。

式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、 $\text{A}^{n-}$ は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（以下、添加剤ということがある）に由来するアニオ

- 25 ンを表す。従って、nはアニオンの価数、xはアニオンの含有率、nxはこれらの積である。

$\text{A}^{n-}$ の1価のアニオン（n=1）として、 $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、 $\text{Al(OH)}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ または $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ が例示される。2価のアニオン

( $n=2$ ) として、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ が例示される。3価のアニオン ( $n=3$ ) として、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ が例示される。4価のアニオン ( $n=4$ ) として、 $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ が例示される。

5 これらの中で、 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ が好ましい。

$\text{A}^{n-}$ として、同時に複数の種類のアニオンを式(1)で表される化合物中に有することができる。この場合、各アニオンの価数と含有率の積の合計が  $n \times$  で表される。

10  $x$ は、0.001～0.2、好ましくは0.005～0.15、さらに好ましくは0.01～0.1の範囲である。

すなわち、本発明は、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を固溶してなる水酸化カルシウムである。

15 硅素系化合物として、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸、結晶性珪酸(例えばクオーツ)、非結晶性シリカおよび有機珪素系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の珪素系化合物が好ましい。特にシリカ(二酸化珪素)が好ましい。有機珪素系化合物としては、テトラエトキシラン、テトラメトキシラン、ポリメトキシラン、シランカップリング剤等が好ましい。

20 燐系化合物として、燐酸、縮合燐酸、ポリ燐酸およびこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の燐系化合物が好ましい。

アルミニウム系化合物として、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種のアルミニウム系化合物が好ましい。

25 無機酸として、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸が好ましい。

有機酸として、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の有機酸が好ま

しい。

水酸化カルシウムは、天然石灰または合成石灰である。本発明の水酸化カルシウムは、塩素元素含有量が0.05重量%以下、ナトリウム元素含有量が20ppm以下であることが好ましい。ナトリウム元素含有量は原子吸光法、塩素元素含有量は吸光光度法により測定する。

本発明の水酸化カルシウムは、レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が0.1～10μm、好ましくは、0.1～7μm、さらに好ましくは、0.5～7μmである。本発明の水酸化カルシウムは、BET法比表面積が5～40m<sup>2</sup>/g、好ましくは10～30m<sup>2</sup>/gである。

10 (製造方法)

本発明の水酸化カルシウムは、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で、

(i) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または、  
15 (ii) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより製造することができる。

(消化法)

すなわち本発明の水酸化カルシウムは、第1に、本発明者による特願2002-137581号（特開2003-327427号公報）に記載の方法により製造することが出来る。すなわち、珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物（添加剤）を含有する水中にて、生石灰（酸化カルシウム）を消化反応させ製造することができる。好適には添加剤を含有する、10～60℃、好ましくは30～60℃の水中に、攪拌下、生石灰を供給して消化反応させる。反応温度は、生石灰を加えることによって、自生熱により上昇し、例えば90℃以上に達する。消化法で製造した場合は水酸化カルシウムの平均2次粒子径は1.0～7μmのものが得られる。

(反応法)

第2に、水溶性カルシウム塩の水溶液と、アルカリ金属水酸化物の水溶液との反応時に添加剤を存在させて製造することができる。すなわち、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の水溶性カルシウム塩の水溶液と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液とを、珪素系化合物、磷系化合物、

- 5 アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の存在下で反応させることにより製造することができる。このときアルカリ金属水酸化物の水溶液は、カルシウムに対し当量以上のアルカリ量（好ましくは1.05～1.3倍当量）になるようにすることが好ましい。

反応の後、得られた白色沈殿を約60～150℃、好ましくは約80～120℃で0.5～4時間加熱熟成し、アニオン系界面活性剤などにより表面処理することが好ましい。この後、ろ過、水洗、乾燥、粉碎、分級などを適宜選択して行うことにより製造することができる。反応法で製造した場合は、水酸化カルシウムの平均2次粒子径は0.5～2μm程度のものが得られる。

第3に、生石灰を水に投入し消化反応して得られる水酸化カルシウム粒子懸濁液に、珪素系化合物、磷系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸からなる群より選ばれた少なくとも一種を添加し、熟成により本発明の水酸化カルシウム化合物を得ることも可能である。

添加剤は、生成する水酸化カルシウムに対し、0.01～7重量%、好ましくは、0.05～7重量%、さらに好ましくは、0.1～7重量%の割合で存在させることが好ましい。0.01重量%より少ないと、生成する水酸化カルシウム化合物の比表面積が小さくなる。7重量%を超えると、水酸化カルシウムへの固溶限界を超える。

これらの製造方法において、添加剤がどのような作用により水酸化カルシウム粒子のBET表面積を大きくするのかは明らかではないが、添加剤が結晶成長阻害剤として働いたり、水酸化カルシウムの溶解度を抑制したりするので、結晶成長を抑制するためと思われる。

従って本発明の水酸化カルシウムは、珪素系化合物、磷系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合

物の存在下で、

- (i) 酸化カルシウムを水中で消化反応させるか、または、
- (ii) 水溶性カルシウム塩とアルカリ金属水酸化物とを反応させることにより得られた水酸化カルシウムということもできる。

5 (熟成)

上記方法によると、高比表面積を有する水酸化カルシウムを得ることができるが、反応後さらに反応混合物を熟成することによって、さらに高品質の水酸化カルシウムを得ることができる。この熟成は反応混合物を60～170℃、好ましくは80～120℃、最も好ましくは90～100℃の温度で、5分～3時間、

10 好ましくは10分～2時間、より好ましくは20分～1時間実施することができる。

(粉碎)

さらに反応終了後、もしくは熟成終了後、必要に応じて得られた水酸化カルシウムを懸濁液中にて湿式ポールミルなどの粉碎手段で粉碎することもできる。また、乾燥後、得られた水酸化カルシウムを気流式分級機、気流式粉碎機等で粉碎することができる。粉碎することによって平均2次粒子径が2μmより小さい粒子を得ることができる。

(表面処理)

本発明の水酸化カルシウムは、所望により、それ自体公知の表面処理剤により、  
20 表面処理することもできる。表面処理により、樹脂等への相溶性を改良することができる。

かかる表面処理剤としては、例えば、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) カップリング剤(シラン系、チタネート系、アルミニウム系)、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、並びに(h) ソルビタン脂肪酸エステル、(i) 硅素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる化合物が挙げられる。

表面処理剤として好ましく用いられるものを例示すれば次のとおりである。

- (a) ステアリン酸、エルカ酸、パルミチン酸、ラウリン酸、ベヘニン酸等の炭素数10以上の高級脂肪酸；
- (b) 前記高級脂肪酸のアルカリ金属塩；
- (c) ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級アルコールの硫酸エ
- 5 テル；
- (d) ポリエチレングリコールエーテルの硫酸エステル、アミド結合硫酸エステル、エステル結合硫酸エステル、エステル結合スルホネート、アミド結合スルホン酸塩、エーテル結合スルホン酸塩、エーテル結合アルキルアリールスルホン酸塩、エステル結合アルキルアリールスルホン酸塩、アミド結合アルキルアリール
- 10 スルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；
- (e) オルトリニン酸とオレイルアルコール、ステアリルアルコール等のモノまたはジエステルまたは両者の混合物であって、それらの酸型またはアルカリ金属塩またはアミン塩等のリン酸エステル；
- (f) ピニルエトキシシラン、ピニルートリス(2-メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルバイロフォスフェート)チ
- 15 タネート、イソプロピルトリス(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート等のチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤；
- 20 (g) グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレエート等の多価アルコールの脂肪酸エステル。
- (h) ソルビタンモノステアレート
- (i)  $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、 $\text{Al(OH)}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$

$\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ または $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 等を有する珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物。

- 水酸化カルシウム粒子の表面処理は、それ自体公知の湿式または、乾式法により実施できる。例えば湿式法としては、水酸化カルシウム粒子のスラリーに表面  
5 处理剤を液状またはエマルジョン状で加え、約100℃までの温度で機械的に十分混合すればよい。乾式法としては、水酸化カルシウム粒子をヘンシェルミキサー等の混合器により攪拌し、表面処理剤を液状、エマルジョン状、固形状で加え、加熱または非加熱下に、十分混合すればよい。表面処理剤の添加量は、適宜選択  
10 できるが、水酸化カルシウム粒子の重量に基づいて、約10重量%以下とするのが好ましい。

表面処理をした水酸化カルシウム粒子は、必要により、例えば水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすること  
ができる。

#### <樹脂組成物>

- 15 本発明の樹脂組成物は、合成樹脂100重量部および上記式(1)で表わされる水酸化カルシウム0.1～10重量部、好ましくは0.2～7重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部からなる組成物である。

#### (合成樹脂)

- 合成樹脂は、通常、成形品として使用されるものであればよい。その例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、ポリブテン、  
20 ポリ・4-メチルペンテーン-1等の如き $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ オレフィン( $\alpha$ -オレフィン)の重合体もしくは共重合体、これらオレフィンとジエンとの共重合体類、エチレン-アクリレート共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂、AS樹脂、MBS樹脂、エチレン／塩ビ共重合体樹脂、エチレン酢ビコポリマー樹脂、エチレン-塩ビ-酢ビグラフト重合樹脂、塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、塩素化  
25 ポリエリレン、塩素化ポリプロピレン、塩ビプロピレン共重合体、酢酸ビニル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、

ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、メタクリル樹脂等の熱可塑性樹脂、さらに、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂およびE P D M、

ブチルゴム、イソプレンゴム、S B R、N B R、クロロスルホン化ポリエチレン、

- 5 N I R、ウレタンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム等の合成ゴムを例示することが出来る。

本発明の樹脂組成物は、これらの合成樹脂と上記式（1）で表わされる水酸化カルシウムをロールなどで混練することにより製造することができる。

（ハイドロタルサイト）

- 10 本発明の樹脂組成物は、式（1）で表わされる水酸化カルシウムに加えて、合成樹脂100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.2～7重量部、さらに好ましくは0.5～3重量部のハイドロタルサイトを含有することが好ましい。ハイドロタルサイトは合成品でも、天然品でもよい。

ハイドロタルサイトは、下記式（2）

- 15  $\{(Mg)_y(Zn)_z\}_{1-x}(Al)_x(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$  (2)  
で表されるものが好ましい。

前記式（2）において、 $A^{n-}$ はn価のアニオンを示し、具体例としては、 $C_1O_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ および $CO_3^{2-}$ が挙げられるが、 $CO_3^{2-}$ が好ましい。

- また前記式（2）において $(y+z)$ は1であり、 $x$ は $0.1 \leq x \leq 0.5$ を満足し、好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.4$ を満足する値である。

さらに $y$ は、 $0.5 \leq y \leq 1$ を満足し、好ましくは $0.7 \leq y \leq 1$ を満足する値である。さらに $z$ は、 $0 \leq z \leq 0.5$ を満足し、好ましくは $0 \leq z \leq 0.3$ を満足する値である。 $m$ は、 $0 \leq m < 1$ を満足し、好ましくは $0 \leq m \leq 0.7$ を満足する値である。

- 25 ハイドロタルサイトは、レーザー回折散乱法で測定された平均2次粒子径が2 $\mu m$ 以下であること、つまりほとんどの粒子が2次凝集していない1次粒子であることが好ましく、さらに好ましくは平均2次粒子径が0.4～1.0 $\mu m$ の粒子である。

さらにハイドロタルサイトは、B E T法により測定された比表面積が $1 \sim 30\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $5 \sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ である。

ハイドロタルサイトを製造する方法や条件は何等制限されない。ハイドロタルサイトを得るために原料および製造条件はそれ自体公知であり、基本的には、  
5 公知の方法に従って製造することができる（例えば特公昭46-2280号公報およびその対応する米国特許第3650704号明細書；特公昭47-32198号公報およびその対応する米国特許第3879525号明細書；特公昭50-30039号公報；特公昭48-29477号公報；特公昭51-29129号公報等を参照）。

10 ハイドロタルサイトを工業的規模で多量に生産するために使用される原料は、アルミニウム源として硫酸アルミニウムおよび塩化アルミニウム、アルミン酸ソーダ、および水酸化アルミニウム、マグネシウム源として海水、塩化マグネシウム（ブライン、イオン苦汁）、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウムさらにアルカリ源としては、工業用の苛性ソーダが適しており、天然の石灰は精製が困難で  
15 ありあまり好ましくない。さらに炭酸イオンの原料としては工業用の炭酸ソーダまたは炭酸ガスを使用できる。

ハイドロタルサイトは焼成して使用することも可能である。焼成温度は、好ましくは $200^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $230^\circ\text{C}$ 以上である。

20 ハイドロタルサイトは表面処理されたものが好ましい。表面処理剤は、式（1）で表わされる水酸化カルシウムの表面処理剤と同じものを同じ方法で適用することができる。

式（1）で表される水酸化カルシウム（CH）とハイドロタルサイト（HT）の合成樹脂への配合割合（重量）は、 $\text{CH}/\text{HT} = 1/9 \sim 9/1$ であることが好ましく、より好ましくは $1/9 \sim 7/3$ であり、さらに好ましくは $2/8 \sim 6/4$ である。焼成したハイドロタルサイト（HT）の場合は、 $\text{CH}/\text{HT} = 1/9 \sim 9/1$ が好ましく、より好ましくは $2/8 \sim 8/2$ である。

合成樹脂中に含有するCHとHTとの合計量は、合成樹脂100重量部に対し、  
0.1~1.0重量部、好ましくは0.2~0.7重量部、さらに好ましくは0.5~

5 重量部である。

なお、合成樹脂安定剤としての水酸化カルシウムおよびハイドロタルサイト中に鉄化合物、マンガン化合物等を多く含んでいると、樹脂に配合した場合、樹脂の耐熱劣化性を悪くするので、鉄化合物およびマンガン化合物の合計含有量が金

5 属 (Fe + Mn) に換算して 0.02 重量%以下が望ましい。

合成樹脂がポリ塩化ビニルやフッ素ゴムであり、珪素系化合物がシリカであることが好ましい。

本発明の樹脂組成物は、上記成分以外にも慣用の他の添加剤を配合してもよい。

このような添加剤としては、例えば酸化防止剤、帯電防止剤、顔料、発泡剤、可

10 塑剤、充填剤、補強剤、有機ハロゲン難燃剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤等を例示できる。

#### <成形品>

本発明は上記樹脂組成物からなる成形品を包含する。該成形品として、チューブ、パイプ、継手、フィルム、電線用ケーブル被覆材、窓枠、食品用包装容器、

15 電子機器用の筐体または部品、自動車用部品等が挙げられる。

#### <合成樹脂用安定剤>

本発明の合成樹脂用安定剤は、上記式(1)で表わされる水酸化カルシウム(CH)からなる。さらにハイドロタルサイト(HT)を含むことが好ましい。ハイドロタルサイトは上記式(2)のものが好ましい。

20 CHとHTとの配合割合(重量)は、CH/HT=1/9~9/1であることが好ましく、より好ましくは1/9~7/3であり、さらに好ましくは2/8~6/4である。焼成されたハイドロタルサイト(HT)の場合は、CH/HT=1/9~9/1が好ましく、より好ましくは2/8~8/2である。

#### 実施例

25 以下、実施例を掲げて本発明を詳述する。X線回折、 BET比表面積および平均2次粒子径は、以下の方法で測定した。

#### X線回折：

理学電機(株)製 RINT 2200V型 X線回折装置にて X線回折法により測

定した。

B E T比表面積：

湯浅アイオニックス（株）製全自动表面積測定装置マルチソープ12型測定装置により窒素吸着法で測定した。

5 平均2次粒子径：

日機装（株）製マイクロトラックHRA型レーザー光回折散乱法粒度分布測定器により測定した。

（実施例1～3）

3 L容ビーカーに水道水1.5 Lおよび珪素系化合物として、塩野義製薬株式会社製含水二酸化珪素（カーブレックス#80、 $\text{SiO}_2$ 含量95重量%）を、生成する水酸化カルシウムに対して、0.3重量%（0.9 g）、0.5重量%（1.5 g）および1.0重量%（3.0 g）を入れ、水温を約60℃に昇温後、生石灰（ウベマテリアルズ株式会社製カルシード）225 gを攪拌下に投入し消化反応せしめた。その後、90℃で30分間攪拌した（反応温度は90℃以上に自生熱で上昇する）。冷却後、200メッシュの篩を通過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた粉末のX線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって二酸化珪素が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 $A^{n-}$ および $x$ を表1に示す。

20 （実施例4）

実施例1において、珪素系化合物を、アルミニウム系化合物として協和化学工業株式会社製乾燥水酸化アルミニウムゲル（S-100、Al含量28.6重量%）2.5重量%（7.5 g）とした以外は実施例1と同様に処理した。得られた粉末のX線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって酸化アルミニウムが固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径、 $A^{n-}$ および $x$ を表1に示す。

（実施例5）

実施例 1において、珪素系化合物を燐系化合物としてオルガノ株式会社製ポリリン酸ナトリウム（ポリリン酸ナトリウム 26 重量%、メタリン酸ナトリウム 72 重量%、無水ピロリン酸ナトリウム 2 重量%）5 重量%（15 g）とした以外は実施例 1と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがってリン酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

（実施例 6 および 7）

実施例 1において、珪素系化合物を無機酸として 1 mol/L 硝酸 20 mL または 1 mol/L 塩酸 20 mL とする以外は実施例 1と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって無機酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

（実施例 8～11）

実施例 1において、珪素系化合物を有機酸およびその塩として、クエン酸ナトリウム（含量 99 重量%）1.0 重量%（3 g）、2.0 重量%（6 g）、3.0 重量（9 g）または酒石酸（含量 97 重量%）1.0 重量%（3 g）とする以外は実施例 1と同様に処理した。得られた粉末の X 線回折パターンは、水酸化カルシウムだけであった。したがって有機酸が固溶した水酸化カルシウムが生成していることがわかった。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

（実施例 12 および 13）

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量% および 1.0 重量% 添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、容量 1 L のオートクレーブに入れ、120 °C で 2 時間水熱処理を行った。冷却後、200 メッシュの篩を通過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

（実施例 14 および 15）

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量% および実施例 5 のクエン酸ナトリウム 2.0 重量% 添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、80℃に昇温後、攪拌下に 5 重量% ステアリン酸ソーダ液 (80℃) を加えて表面処理を行った。冷却後、200 メッシュの篩を通過し、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。なお、ステアリン酸ソーダ添加量は水酸化カルシウム表面を単分子層で覆える量とした。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

(実施例 16)

実施例 1 の含水二酸化珪素 0.5 重量% 添加で得られた水酸化カルシウム懸濁液を、湿式ポールミルとして、シンマルエンタープライゼス製ダイノーミルを用いて、ガラスピーブズ径 0.5 mm、ディスク周速 10 m/s、スラリー供給量 250 L/h の条件で粉碎し、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。この固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

(実施例 17～19)

実施例 1において、消化反応終了後の熟成 (90℃で 30 分攪拌する) をしないこと以外は実施例 1 と同様に処理した。得られた固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

(実施例 20)

2 m<sup>3</sup> の反応槽に水 500 L を投入し、攪拌下に、3 mol/L の水酸化ナトリウム 427 L と SiO<sub>2</sub> として 6.6 mol/L の 3 号珪酸ソーダ (水ガラス) 4.0 L および 4 mol/L 塩化カルシウム 160 L を、おのの 30 分で投入し、40℃で 30 分間、反応させる。この反応物をろ過、乾燥し、粉碎した。得られた固溶水酸化カルシウムの BET 比表面積、平均 2 次粒子径、 $A^{n-}$  および  $x$  を表 1 に示す。

(比較例 1)

3 L 容ビーカーに水道水 1.5 リットル入れ水温を約 60℃に昇温後、攪拌下に生石灰 225 g を投入し消化反応する。その後、90℃で 30 分間攪拌した (反応温度は 90℃以上に自生熱で昇温する。)。冷却後、200 メッシュの篩を通過

させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた非固溶水酸化カルシウムのBET比表面積、平均2次粒子径を表1に示す。

(比較例2)

3 L容ビーカーに水道水1.5リットル入れ水温を約60℃に昇温後、攪拌下  
5 に生石灰225gを投入し消化反応する。得られた水酸化カルシウム水溶液に、  
珪素系化合物として塩野義製薬株式会社製含水二酸化珪素（カーブレックス#8  
0、SiO<sub>2</sub>含量95重量%）を、水酸化カルシウム收量の0.5重量%に相当  
する量を添加し、90℃で30分間攪拌した。冷却後、200メッシュの篩を通  
過させ、ろ過、脱水、乾燥、粉碎した。得られた非固溶水酸化カルシウムのBET  
10 BET比表面積、平均2次粒子径を表1に示す。

表1(その1)

実施例番号	添加剤の種類および添加量	熟成条件	BET比 表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均2次 粒子径 (μm)	表面 処理	A <sup>n-</sup>	X	合成法
1	含水二酸化珪素, 0.3 重量%	90°C, 0.5 時間	28.3	3.50	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.006	消化法
2	含水二酸化珪素, 0.5 重量%	90°C, 0.5 時間	30.8	3.31	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.01	消化法
3	含水二酸化珪素, 1.0 重量%	90°C, 0.5 時間	35.8	2.95	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.02	消化法
4	アルミニカムゲル, 2.5 重量%	90°C, 0.5 時間	15.0	6.32	なし	Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.05	消化法
5	ポリ(酸ナトリウム, 5.0 重量%	90°C, 0.5 時間	18.0	6.80	なし	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1	消化法
6	1mol/l 硝酸, 20L	90°C, 0.5 時間	8.6	3.83	なし	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.016	消化法
7	1mol/l 塩酸, 20L	90°C, 0.5 時間	9.5	3.79	なし	Cl <sup>-</sup>	0.01	消化法
8	クエン酸ナトリウム, 1.0 重量%	90°C, 0.5 時間	30.0	2.38	なし	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0.02	消化法
9	クエン酸ナトリウム, 2.0 重量%	90°C, 0.5 時間	28.3	2.57	なし	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0.04	消化法
10	クエン酸ナトリウム, 3.0 重量%	90°C, 0.5 時間	22.0	2.71	なし	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0.06	消化法
11	酒石酸, 1.0 重量%	90°C, 0.5 時間	23.0	2.55	なし	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	0.02	消化法

表1(その2)

実施例番号	添加剤の種類 および添加量	熟成条件	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均2次 粒子径 (μm)	表面 処理	A <sup>n-</sup>	X	合成法
1.2	含水二酸化珪素、0.5重量%	120°C, 2時間	31.0	3.50	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.01	消化法
1.3	含水二酸化珪素、1.0重量%	120°C, 2時間	36.0	3.00	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.02	消化法
1.4	含水二酸化珪素、0.5重量%	90°C, 0.5時間	28.0	3.15	あり	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.01	消化法
1.5	クエン酸ナトリウム、2.0重量%	90°C, 0.5時間	26.0	2.80	あり	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	0.04	消化法
1.6	含水二酸化珪素、0.5重量%	90°C, 0.5時間	31.0	0.90	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.01	消化法
1.7	含水二酸化珪素、0.3重量%	なし	26.5	3.65	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.006	消化法
1.8	含水二酸化珪素、0.5重量%	なし	29.0	3.42	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.01	消化法
1.9	含水二酸化珪素、1.0重量%	なし	33.0	3.00	なし	SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.02	消化法
2.0	珪酸ソーダ、26.4mol	なし	30.0	3.50	なし	SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.066	反応法
比較例1	添加せず	90°C, 0.5時間	1.9	6.48	なし	—	—	消化法
比較例2	含水二酸化珪素、0.5重量%	90°C, 0.5時間	7.0	5.02	なし	—	—	消化法

以下の実施例においては、(1) 平均2次粒子径、(2) BET比表面積、(3)  $\text{SiO}_2$ の分析、(4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(5) 金属分析の各測定は、下記の測定法によって測定された値を意味する。

5 (1) 平均2次粒子径；

MICROTRAC粒度分析計SPAタイプ [LEEDS & amp; NORTHRUP INSTRUMENTS社製] を用いてレーザー回折散乱法により測定する。すなわち試料粉末700mgを70mlの水に加えて、超音波 (NISSEI社製、MODEL US-300、電流300 $\mu\text{A}$ ) で3分間分散処理した後、その分散液の2~4mlを採って、250mlの脱気水を収容した上記粒度分析計の試料室に加え、分析計を作動させて8分間その懸濁液を循環した後、粒度分布を測定する。合計2回の測定を行い、それぞれの測定について得られた50%累積2次粒子径の算術平均値を算出して、試料の平均2次粒子径とする。

15 (2) BET法比表面積；

液体窒素の吸着法により測定する。即ち、液体窒素吸着法装置 (ユアサアイオニクス社製NOVA 2000) を用いて測定する。試料粉末0.5gを測定用専用セルに正確に秤り取り、真圧度10mTorr以下、105°Cで30分間、前処理をする (装置：ユアサアイオニクス社製Flowac Degasser)。前処理後、セルを冷却し、測定装置室に入れ比表面積を測定する。

(3)  $\text{SiO}_2$ の分析；

吸光光度法により分析する。即ち、試料粉末0.5gを正確に白金ルツボに秤量し、ホウ酸2gと無水炭酸ナトリウム3gを加え混合する。950°Cで2時間溶融後、冷却し希塩酸40mlに溶かしイオン交換水を加え250mlとする。

25 溶液25mlを取り、100mlメスフラスコに移しモリブデン酸アンモニウム溶液 (10%液) 5mlを加え、さらにイオン交換水を加え100mlとし測定用溶液とする。定量は分光光度計装置 (日立製作所社製ダブルビーム分光光度計150-20型) を用いて420nmの吸光度を測定する。

(4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の分析；

キレート法により分析する。即ち、試料粉末 0.5 g を 100 mL ピーカーに正確に秤量し、希塩酸 20 mL と過塩素酸 15 mL を加え 150～200°C で 30 分間加熱する。加熱後、冷却水を加え不溶物を定量用ろ紙でろ過・洗浄する。

- 5 ろ液と洗液を併せ正確に 250 mL にし測定用溶液とする。測定用溶液 25 mL を取りイオン交換水を加え pH を 3.0 に調節する。測定用 pH 調節溶液に指示薬 Cu-PAN 溶液を加え、沸騰するまで加熱しながら 0.01 mol/L EDTA 2 Na 溶液で滴定する。滴定の終点は 1 分間以上加熱しても橙黄色に変色しない点とする。

## 10 (5) 金属分析

試料粉末 0.5 g を 100 mL ピーカーに正確に秤量し、希塩酸 10 mL を加え加熱溶解する。冷却後、100 mL メスフラスコに移しイオン交換水を加え 100 mL とし測定用溶液とする。定量は ICP 発光分光分析装置（セイコーインスツルメンツ社製 SPS 1500 VR）を用いて Mn = 257.610 nm および Fe = 259.940 nm の吸光度を測定する。

## (実施例 21～25)

- 2 m<sup>3</sup> 容の反応槽に 4 N の NaOH 360 L と、水ガラス (398 g/L) を表 2 に示す量を入れ、さらに 4 mol/L の CaCl<sub>2</sub> 165 L を入れ、40°C で 5 分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウム CH21～25 を得た。CH21～25 の化学分析および物性測定結果は、表 3 のとおりである。

## (実施例 26 および 27)

- 2 m<sup>3</sup> 容の反応槽に 4 N の NaOH 360 L と、アルミニン酸ソーダ (323 g/L) を表 2 に示す量を入れ、さらに 4 mol/L の CaCl<sub>2</sub> 165 L を入れ、40°C で 5 分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウム CH26 および CH27 を得た。CH26 および CH27 の化学分析および物性測定結果は、表 3 のとおりである。

## (実施例 28～30)

2 m<sup>3</sup>容の反応槽にH<sub>2</sub>O 1 m<sup>3</sup>と水ガラス（398 g/L）を表2に示した量入れ、反応槽内の温度を60℃に調節した。その後、さらに生石灰を27 kg入れた。生石灰の投入により、消化熱で温度は90℃程度に上昇する。その状態で30分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウムCH<sub>2</sub>8～30を得た。CH<sub>2</sub>8～30の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

(比較例3)

2 m<sup>3</sup>容の反応槽で4NのNaOH 360 Lと、CaCl<sub>2</sub> (4 mol/L) 165 Lとを40℃で5分間反応し、ろ過、乾燥し、粉碎し、非固溶水酸化カルシウムCHCE3を得た。CHCE3の化学分析および物性測定結果は、表3のとおりである。

表2

番号	反応時の添加剤	反応時の添加剤の量
実施例 21	水ガラス	0.6 L
実施例 22	"	1.2 L
実施例 23	"	3.6 L
実施例 24	"	6.0 L
実施例 25	"	8.4 L
実施例 26	アルミニン酸ソーダ	4.5 L
実施例 27	"	7.6 L
実施例 28	水ガラス	0.8 L
実施例 29	"	2.4 L
実施例 30	"	4.0 L

表3

実施例番号		比較例3		21		22		23		24		25		26		27	
$\text{Ca(OH)}_2$ への添加量	$\text{SiO}_2$ :重量% (実測値:重量%)	0	0.5 (0.49)	1.0 (1.0)	3.0 (2.8)	5 (4.5)	7 (6.9)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
固溶	$\text{Al}_2\text{O}_3$ :重量% (実測値:重量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Ca(OH)}_2$	平均2次粒子径(μm)	1.2	0.5	0.7	0.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	BET (m <sup>2</sup> /g)	9.8	11.0	13.9	21.9	25.7	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3
	$\text{Al}^{3+}$	—	$\text{SiO(OH)}_3^-$														
	X	—	0.01	0.02	0.06	0.1	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
	番号	CH203	CH21	CH22	CH23	CH24	CH25	CH26	CH27	CH28	CH29	CH30	CH31	CH32	CH33	CH34	CH35
	合成法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法

表3(つづき)

実施例番号		28		29		30	
$\text{Ca(OH)}_2$ への添加量	$\text{SiO}_2$ :重量% (実測値:重量%)	1.0 (1.0)	3.0 (2.9)	5.0 (4.9)	—	—	—
固溶	$\text{Al}_2\text{O}_3$ :重量% (実測値:重量%)	—	—	—	—	—	—
$\text{Ca(OH)}_2$	平均2次粒子径(μm)	3.0	1.9	1.6	—	—	—
	BET (m <sup>2</sup> /g)	33.0	36.0	38.0	—	—	—
	$\text{Al}^{3+}$	$\text{SiO(OH)}_3^-$	$\text{SiO(OH)}_3^-$	$\text{SiO(OH)}_3^-$	$\text{SiO(OH)}_3^-$	$\text{SiO(OH)}_3^-$	$\text{SiO(OH)}_3^-$
	X	0.02	0.06	0.1	—	—	—
	番号	CH28	CH29	CH30	CH31	CH32	CH33
	合成法	消化法	消化法	消化法	消化法	消化法	消化法

## (実施例 3 1 ~ 3 7 および比較例 4) 樹脂組成物

実施例 2 1 ~ 2 7 および比較例 3 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 1 ~ 2 7) または非固溶水酸化カルシウム CHCE 3 を安定剤として、下記に示す  
 5 配合組成の樹脂組成物を調製した。熱安定性の測定は、以下のように行なった。  
 即ち、樹脂組成物をロールを用いて 180°C、5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。このシートを 5 cm × 8 cm のサイズに切り取り、180°C ギアオープン中に入れて、10 分毎に取り出し熱安定性を評価した。評価は、  
 10 着色によって現れた樹脂の劣化度により行い、一定の黒さに黒化した時間を測定するとともに、熱安定性初期の色を評価した。結果を表 4 に示す。

## 配合組成

ボリ塩化ビニル (重合度 700)	100	PHR
ステアリン酸亜鉛	0.3	PHR
ステアロイルベンゾイルメタン	0.2	PHR
15 安定剤	1.0	PHR
ジペンタエリスリトール	0.2	PHR

## (比較例 5)

塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素 (カープレックス #80、SiO<sub>2</sub> 含量 95%) を熱安定剤として、実施例 3 1 と同様の樹脂組成物を調製し、熱安定性を測定した。結果を表 4 に示す。

## (比較例 6)

消石灰 50 kg と、塩野義製薬株式会社製、含水二酸化珪素粉末 (カープレックス #80、SiO<sub>2</sub> 含量 95%) 1.5 kg を、V ブレンダーにて 2 時間混合して、試験試料とした。これを実施例 3 1 と同様の樹脂組成物を調製し、熱安定性を測定した。結果を表 4 に示す。

表4 樹脂組成物

番号	使用した 固溶 Ca(OH) <sub>2</sub> 番号	水酸化カルシウムに 固溶した添加剤	水酸化カルシウムに 対する添加剤量(重量%)	熱安定性 初期の色*	黒化時間**
比較例 4	CHCE3	—	—	+++	100
実施例 31	CH21	二酸化珪素	0.5	++	114
実施例 32	CH22	二酸化珪素	1.0	+	129
実施例 33	CH23	二酸化珪素	3.0	+	157
実施例 34	CH24	二酸化珪素	5.0	+	143
実施例 35	CH25	二酸化珪素	7.0	++	143
実施例 36	CH26	酸化アルミニウム	3.0	+	129
実施例 37	CH27	酸化アルミニウム	5.0	+	129
比較例 5	—	—	—	黒色	測定不能
比較例 6	—	二酸化珪素	3.0	+++	90

\* ) 热安定性初期の色： 無色透明を+とし、淡黄色透明を++とし、その間の色の差を+の数で表した。

\*\*) 黒化時間： 比較例4の黒化までの時間を100とした。

## (実施例 3 8) 表面処理

実施例 2 3 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 3) を 60℃、30 分加熱熟成した。その後、表 5 に示した A、B、J、L 2 および L 1 の表面処理剤 1 kg に NaOH 5 L と、H<sub>2</sub>O 20 L を加え、攪拌し、熟成した CH 2 3 に注加し 60℃ に加温し表面処理を行い、表面処理した固溶水酸化カルシウム CH 2 3 - A、CH 2 3 - B、CH 2 3 - J、CH 2 3 - L 2、CH 2 3 - L 1 を調製した。ただし、CH 2 3 - L 2 では、表面処理剤 1 kg を熟成した CH 2 3 に注加した。

これらの表面処理された CH 2 3 を用いた以外は実施例 3 1 と同じ樹脂組成物を調製し、熱安定および初期着色テストをした。結果を表 6 に示す。表 6 に示すとおり表面処理剤による差はなかった。

表 5

固溶 Ca(OH) <sub>2</sub> 番号	表面処理剤名(略称)
CH 2 3 - A	ステアリン酸 (A)
CH 2 3 - B	オレイン酸 (B)
CH 2 3 - J	リン酸エステル (J)
CH 2 3 - L 2	ビニルシラン (L2)
CH 2 3 - L 1	ラウリン酸 (L1)

表 6

固溶 Ca(OH) <sub>2</sub> 番号	熱安定性の初期の色	黒化時間(分)
CH 2 3 - A	無色透明	5 5
CH 2 3 - B	無色透明	5 5
CH 2 3 - J	無色透明	5 5
CH 2 3 - L 2	無色透明	5 5
CH 2 3 - L 1	無色透明	5 5

## (実施例 3 9) 固溶水酸化カルシウムの調製

2 m<sup>3</sup>容の反応槽に 4 N の NaOH 360 L と、水ガラス (398 g/L) を表 7 に示す量を入れ、さらに 4 mol/L の CaCl<sub>2</sub> 165 L を入れ、4 0 °C で 5 分間反応させた。得られた反応物をろ過、乾燥し、粉碎し、固溶水酸化カルシウム CH 3.9 を調製した。CH 3.9 の化学分析および物性測定結果は、表 8 のとおりである。

## (実施例 4 0 および 4 1)

実施例 3.9 の水ガラスの代わりに、合成非晶質シリカ (SiO<sub>2</sub>=93 wt %) を表 7 に示す量だけ用いたほかは、実施例 3.9 と同じ方法で固溶水酸化カルシウム CH 4.0 および CH 4.1 を調製した。CH 4.0 および CH 4.1 の化学分析および物性測定結果は、表 8 の通りである。

## (実施例 4 2 および 4 3)

実施例 3.9 の水ガラスの代わりに、テトラエトキシシラン (SiO<sub>2</sub>=28 重量%) を表 7 に示す量だけ用いたほかは、実施例 3.9 と同じ方法で固溶水酸化カルシウム CH 4.2 および CH 4.3 を調製した。CH 4.2 および CH 4.3 の化学分析および物性測定結果は、表 8 の通りである。

表 7

番号	反応時の添加剤	反応時の添加剤の量
CH 3.9	水ガラス	0. 06 L
CH 4.0	合成非晶質シリカ	0. 53 kg
CH 4.1	合成非晶質シリカ	1. 05 kg
CH 4.2	テトラエトキシシラン	1. 8 L
CH 4.3	テトラエトキシシラン	2. 7 L

表 8

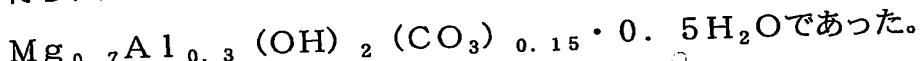
Ca(OH) <sub>2</sub> への添加量		実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
SiO <sub>2</sub> : 重量%	0.05 (0.1)	1.0 (0.9)	2.0 (1.7)	1.0 (0.9)	1.0 (0.9)	1.5 (1.4)
固溶 Ca(OH) <sub>2</sub> 番号	CH39	CH40	CH41	CH42	CH43	
A <sup>r-</sup>	SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
X	0.001	0.02	0.04	0.02	0.02	0.03
SiO <sub>2</sub> 固溶 Ca(OH) <sub>2</sub>	平均 2 次粒子径 (μm)	1.2	1.09	1.7	0.8	0.8
	BET (m <sup>2</sup> /g)	11.5	15.5	20.7	16.1	19.8
合成法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法	反応法

## (参考例1) HT 1の調製

精製ブライン ( $MgCl_2 = 312.1\text{ g/L}$ ) を濃度調整用タンクに移し、硫酸アルミニウム ( $Al_2O_3 = 106.8\text{ g/L}$ ) を加えて  $Mg$  濃度  $1.95\text{ mol/L}$  および  $Al$  濃度  $0.847\text{ mol/L}$  の混合水溶液 (A) を作った。次に苛性ソーダ (48.7%) を別の濃度調整用タンクに移し、炭酸ソーダ粉末 ( $Na_2CO_3 = 99.9\%$ ) および水を加えて  $NaOH = 3\text{ mol/L}$  および  $Na_2CO_3 = 0.23\text{ mol/L}$  を含む水溶液 (B) を作った。

混合水溶液 (A) 1. 18 Lに対し水溶液 (B) 2. 2 Lの割合で、予め水を入れた反応槽に、攪拌下に滞留時間が60分となるように同時注加してハイドロタルサイトの反応スラリーを得た。この反応スラリー  $800\text{ L}$  を採取し、加熱熟成するためオートクレーブ中で  $170^\circ\text{C} \times 6$  時間攪拌しながら維持させた。冷却後スラリーを表面処理槽に移し、攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  まで加温し、予め  $80^\circ\text{C}$  の温水  $50\text{ L}$  に溶かしたステアリン酸ソーダ ( $C_{17}H_{36}COONa = 93.4\%$ )  $2\text{ kg}$  を徐々に投入し30分間攪拌を維持して表面処理を完了した。固体物を濾別、洗浄し、熱風乾燥機にて乾燥後ハンマーミル粉碎してサンプルとした。

得られたHT 1を分析した結果、組成式は



化学分析および物性測定結果を表9に示す。

## (参考例2) HT 2の調製

参考例1において、原料中、精製ブラインの代わりにイオン苦汁、および塩化亜鉛を用いたほかは、全く同様な装置を用い同様に反応した。すなわち、イオン苦汁 ( $MgCl_2 = 168.2\text{ g/L}$ ) を濃度調整用タンクに移し、塩化亜鉛 ( $ZnCl_2 = 572.7\text{ g/L}$ )、硫酸アルミニウム ( $Al_2O_3 = 106.8\text{ g/L}$ ) を加えて  $Mg$  濃度  $1.05\text{ mol/L}$ 、 $Zn$  濃度  $0.42\text{ mol/L}$  および  $Al$  濃度  $0.63\text{ mol/L}$  の混合水溶液を作る。この時、混合槽で硫酸カルシウムの沈殿を生じるので濾別し (A) 液とする。次に苛性ソーダ ( $NaOH = 48.7\%$ ) を別の濃度調整用タンクに移し、炭酸ソーダ粉末 ( $Na_2CO_3 = 99.9\%$ )、

および水を加えて $\text{NaOH}$  3 mol/L、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.225 mol/L 水溶液 (B) を作る。

(A) 液 1 L に対し (B) 液 1.4 L の割合で、予め水を入れた反応槽に、攪拌下に滞留時間が 60 分となるように同時注加して HT の反応スラリーを得た。  
 5 この反応スラリー 800 L を採取し、加熱熟成するためオートクレーブ中で 1  
 40°C × 6 時間攪拌しながら維持させた。冷却後スラリーを表面処理槽に移し、  
 攪拌しながら 80°C まで加温し、予め 80°C の温水 50 L に溶かしたステアリン  
 酸ソーダ 1.3 kg を徐々に投入し、30 分間攪拌を維持して表面処理を完了  
 した。固体物を濾別、洗浄し、再乳化後噴霧乾燥しサンプルとした。

10 得られた HT 2 の合成を分析した結果、組成式は

$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$  であ  
 った。化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

(参考例 3) HT 3 の調製  
 参考例 1 で得られたハイドロタルサイト化合物 HT 1 を 240°C で焼成しハイ  
 15 ドロタルサイト化合物 HT 3 を調製した。化学分析および物性測定結果を表 9 に  
 示す。

(参考例 4) HT 4 の調製  
 参考例 2 で得られた HT 2 を 240°C で焼成しハイドロタルサイト化合物 HT  
 4 を調製した。化学分析および物性測定結果を表 9 に示す。

20

表 9

	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4
ハイドロタルサイト番号	HT 1	HT 2	HT 3	HT 4
BET 法比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	10.4	7.1	9.4	8.0
平均 2 次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	0.4	0.5	0.4	0.7
Fe (wt %)	0.0019	0.0072	0.0030	0.0072
Mn (wt %)	0.0004	0.0004	0.0004	0.0003

## (実施例 4 4～6 1 および比較例 7) 樹脂組成物

実施例 3 9 および 2 5 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 3 9 および CH 2 5)、参考例 1 および 2 で得られたハイドロタルサイト (HT 1 及び HT 2) お  
5 よび比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE 3) を安定剤として、下記  
に示す配合組成 (A) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 1  
に示す 80°C × 5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。安定剤の組成は  
表 10 に示す。

熱安定性は、このシートを 5 cm × 8 cm のサイズに切り取り、190°C ギア  
10 オープン中に入れて 10 分毎に取り出し評価した。評価は、着色によって現れた  
樹脂の劣化度により行い、一定の黒さに黒化した時間を測定するとともに、熱安  
定性初期の色を評価した。結果を表 10 に示す。

## 配合組成 (A)

	ポリ塩化ビニル (重合度 700)	100 PHR
15	ステアリン酸亜鉛	0.3 PHR
	ステアロイルベンゾイルメタン	0.2 PHR
	ジペンタエリスリトール	0.2 PHR
	安定剤	1.0 PHR

表10  
安定剤の組成(重量比)

実施例番号	比較例7	安定剤の組成(重量比)																	
		44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
非固溶水酸化カリウム(CHCE3)	100																		
固溶水酸化カリウム(CH39)	100																		
固溶水酸化カリウム(CH25)	100																		
Mトコトリエト(HT1)																			
Mトコトリエト(HT2)																			
熱安定性初期の色*	+++	+++	++	+	+++	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
黒化時間**	100	100	100	125	120	105	110	120	150	150	200	150	150	120	150	100	150	150	150

\* ) 熱安定性初期の色： 淡黄色透明を十とし、淡黃色透明を十+十+とし、その間の色の差を十の数で表した。

\*\*) 黒化時間： 実施例44の黒化までの時間を100とした。  
\*\* ) 黒化時間： 実施例44の黒化までの時間を100とした。

## (実施例 6 2～8 4 および比較例 8) 樹脂組成物

実施例 2 3、2 6 および 2 9 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 3、CH 2 6 および CH 2 9)、参考例 1～4 で得られたハイドロタルサイト類化合物 (HT 1～4) および 比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE 3) を安定剤とし、下記に示す配合組成 (B) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 180°C × 5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 4 4 と同様の方法で評価した。安定剤の組成、結果を表 1 1 に示す。

## 配合組成 (B)

10	ポリ塩化ビニル (重合度 1 0 0 0)	1 0 0 P H R
	ジベンゾイルメタン	0. 1 P H R
	ジペンタエリストール	0. 2 P H R
	D キシオール G 3 2	0. 2 P H R
	ステアリン酸亜鉛	0. 8 P H R
15	ステアリン酸カルシウム	0. 4 P H R
	メタブレン P - 5 0 1	0. 5 P H R
	CCR	4. 0 P H R
	安定剤	1. 0 P H R

表11

実施例番号	比較例	安定剤の組成(重量比)									
		8	62	63	64	65	66	67	68	69	70
非固溶水酸化カルシウム (CHCE3)	100										
固溶水酸化カルシウム (CH23)	100						80	60	50	40	20
固溶水酸化カルシウム (CH26)											80
水酸化カルシウム化合物 (CH29)											
Mトコトリエート (HT1)	100						20	40	50	60	80
Mトコトリエート (HT2)		100									20
Mトコトリエート (HT3)			100								
Mトコトリエート (HT4)				100							
熱安定剤の初期着色*	++++	++	+	++	+++	+++	+	+	+	+	+
黒化時間**	80	100	100	100	120	40	100	110	120	110	110
											90

\*) 热安定性初期の色： 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++とし、その間の色の差を+の数で表した。  
 \*\*) 黒化時間： 実施例6.2の黒化までの時間を100とした。

表11 づき

実施例番号										安定剤の組成(重量比)						
	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84				
非固溶水酸化カリウム (CHCE3)																
固溶水酸化カリウム (CH23)	60	50	40	20	80	50	20	80	50	20						
固溶水酸化カリウム (CH26)																
水酸化カリウム化合物 (CH29)																
Mg <sup>2+</sup> 吸着剤 (HT1)																
Mg <sup>2+</sup> 吸着剤 (HT2)	40	50	60	80												
Mg <sup>2+</sup> 吸着剤 (HT3)							20	50	80							
Mg <sup>2+</sup> 吸着剤 (HT4)													20	50	80	
熱安定剤の初期着色*	+	++	++	++	+	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	+
墨化時間**	100	100	100	100	130	110	100	70	90	100	100	130				

\*\*) 勉強性初期の色：無色透明を十とし、淡薄色透明を十十とし、その間の色の差を十の数で表した。

集施例 6-2 の墨化時間：  
※※）

## (実施例 8 5 ~ 9 4 および比較例 9) 樹脂組成物

実施例 2 2、4 0 および 4 2 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 2、CH 4 0 および CH 4 2)、参考例 1 で得られたハイドロタルサイト (HT 1)、および比較例 3 で得られた非固溶カルシウム (CHCE 3) を安定剤として、下記 5 に示す配合組成 (C) の樹脂組成物を調製し、該樹脂組成物をロールを用いて 1 80 °C × 5 分間混練し、0.7 mm のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 4 4 と同様の方法で評価した。安定剤の組成、結果を表 1 2 に示す。

## 配合組成 (C)

ポリ塩化ビニル (重合度 1 0 0 0) 1 0 0 P H R

10	ジベンゾイルメタン	0.1 P H R
	ジペンタエリストール	0.2 P H R
	D キシオール G 3 2	0.2 P H R
	ステアリン酸亜鉛	0.6 P H R
	ステアリン酸カルシウム	0.2 P H R
15	重質炭酸カルシウム	3.0 P H R
	安定剤	0.5 P H R

表12

実施例番号	比較例 9	安定剤の組成(重量比)									
		8 5	8 6	8 7	8 8	8 9	9 0	9 1	9 2	9 3	9 4
非固溶水酸化カルシウム (CHC63)	100										
固溶水酸化カルシウム (CH 2 2)	100			80	60	50	40	20			
固溶水酸化カルシウム (CH 4 0)		100									50
固溶水酸化カルシウム (CH 4 2)			100								50
ハイドロタルサイト (HT 1)				20	40	50	60	80	50	50	
熱安定剤の初期の色*	+++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	+
黒化時間**	100	100	100	100	130	130	130	130	150	130	130

\*) 热安定性初期の色： 無色透明を+とし、淡黄色透明を++++)とし、その間の色の差を+の数で表した。

\*\*) 黒化時間： 実施例8 5の黒化までの時間を100とした。

## (実施例 9 5)

実施例 3 8 で調製した CH 2 3 - A、CH 2 3 - B、CH 2 3 - J、CH 2 3  
 - L 2、CH 2 3 - L 1 と、参考例 1 で得られたハイドロタルサイト (HT 1)  
 を 1 : 1 の割合 (重量) で安定剤として用い、配合組成 (B) に示す樹脂組成物  
 5 を調製して、該樹脂組成物をロールを用いて 180°C × 5 分間混練し、0.7 m  
 m のロールシートを作成した。熱安定性を実施例 4 4 と同様の方法で評価した。  
 結果を表 1 3 に示す。

表 1 3

実験番号	固溶 Ca(OH) <sub>2</sub> 番号	ハイドロタルサイト	熱安定性の初期の色	黒化時間 (分)
A	CH 2 3 - A	HT 1	無色透明	150
B	CH 2 3 - B	HT 1	無色透明	150
J	CH 2 3 - J	HT 1	無色透明	150
L 2	CH 2 3 - L 2	HT 1	無色透明	150
L 1	CH 2 3 - L 1	HT 1	無色透明	150

## 10 (実施例 9 6 ~ 9 8 および比較例 1 0)

実施例 2 3 ~ 2 5 で得られた固溶水酸化カルシウム (CH 2 3 - 2 5) および  
 比較例 3 で得られた非固溶水酸化カルシウム (CHCE 3) を安定剤とし、水冷  
 されたロールを用いて下記に示す配合組成のフッ素ゴム組成物を作製し、1 次加  
 硫を 170°C、15 分で行った。次に、2 次加硫を 230°C、24 時間で行い物  
 15 性を測定した。測定結果を表 1 4 に示す。

## 配合組成

フッ素ゴム DAI-EL G 701 (ダイキン株社製) 100 p h r

MT ブラック Can carb N-990 (カナダ Can carb 株社製)

20 p h r

20 MgO MA-150 (協和化学工業 (株) 製) 3 p h r

安定剤 6 p h r

表14

実施例番号		9 6	9 7	9 8	比較例1 0
キュラスト； 170℃, 15Min	安定剤 CH 2 3	固溶水酸化カルシ ウム CH 2 4	固溶水酸化カルシ ウム CH 2 5	固溶水酸化カルシ ウム CH 2 5	非固溶水酸化カルシ ウム CHCE 3
M L (kg · f · cm)	1. 4	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5
M H (kg · f · cm)	18. 5	18. 0	17. 0	17. 0	19. 5
T s 2 (分)	4. 5	4. 9	4. 5	4. 5	4. 1
T c 1 0 (分)	4. 7	4. 6	5. 0	5. 0	4. 0
T c 5 0 (分)	5. 0	5. 4	5. 8	5. 8	4. 8
T c 9 0 (分)	6. 2	6. 9	6. 6	6. 6	5. 3
T c 9 5 (分)	7. 1	7. 5	7. 3	7. 3	7. 3
引張強度 (2次加硫後)	M 1 0 0 (100%引張応力、kg·f/cm <sup>2</sup> )	5 3	5 2	5 0	6 2
	T B (引張強度、kg·f/cm <sup>2</sup> )	15 0	16 0	18 3	16 3
	E B (伸び、%)	20 0	22 0	24 0	18 0
硬度 H s		7 3	7 3	7 2	7 5
圧縮永久ひずみ 225℃, 24hrs		1 4	1 3	1 2	1 8

キュラスト：J I S K 6 3 0 0 により測定した。

引張強度：J I S K 6 2 5 1 により測定した。

硬度：J I S K 6 2 6 2 により測定した。

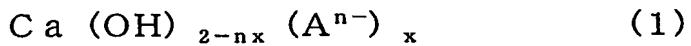
圧縮永久ひずみ：J I S K 6 2 6 2 により測定した。

### 産業上の利用可能性

本発明の水酸化カルシウムは、酸中和剤やハロゲン捕捉剤等として合成樹脂の安定剤として有用である。また、本発明の樹脂組成物は、熱安定性、初期着色性  
5 に優れるので各種成形分野へ利用することができる。

## 請求の範囲

## 1. 下記式(1)



5 (但し、式中nは1～4の整数、xは0.01～0.2の数、 $\text{A}^{n-}$ は珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)で表される水酸化カルシウム。

10 2.  $\text{A}^{n-}$ は、 $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、 $\text{Al(OH)}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、 $\text{SiO}_4^{4-}$ または $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 、並びにこれらの混合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

15 3.  $\text{A}^{n-}$ は、 $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ または $\text{Al(OH)}_4^-$ 、並びにこれらの混合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

4. 硅素系化合物が、珪酸アルカリ、珪酸塩、含水珪酸、無水珪酸、結晶性珪酸、非結晶性シリカおよび有機珪素化合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

20 5. 燐系化合物が、燐酸、縮合燐酸、ポリ燐酸およびこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の燐系化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

25

6. アルミニウム系化合物が、アルミニウム塩、結晶性水酸化アルミニウムおよび無定形水酸化アルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の水酸化カルシウム。

7. 無機酸が、塩酸、硝酸および硫酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 5 8. 有機酸が、クエン酸、酒石酸、エチレンジアミンの四酢酸、リンゴ酸、コハク酸およびそれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも一種の有機酸である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
9. レーザー回折散乱法により測定した平均2次粒子径が、0.1～10μm  
10 である請求項1に記載の水酸化カルシウム。
10. BET法比表面積が5～40m<sup>2</sup>/gである請求項1に記載の水酸化カルシウム。
- 15 11. (a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、(h) ソルビタン脂肪酸エステル並びに(i) 硅素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸または有機酸、  
20 からなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項1に記載の水酸化カルシウム。
12. (i) 合成樹脂100重量部、および  
(ii) 下記式(1)
- 25 Ca(OH)<sub>2-nx</sub>(A<sup>n-</sup>)<sub>x</sub> (1)  
(但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、A<sup>n-</sup>は硅素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)

で表される水酸化カルシウム 0.1～1.0 重量部、  
からなる樹脂組成物。

13.  $A^{n-}$  は、  $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、  $\text{Al(OH)}_4^-$ 、  $\text{Cl}^-$ 、  $\text{NO}_3^-$ 、  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   
 5  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$ 、  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、  $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 、  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、  
 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$ 、  $\text{PO}_4^{3-}$ 、  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 、  $\text{SiO}_4^{4-}$  または  $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$ 、  
 並びにこれらの混合物である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

14.  $A^{n-}$  は、  $\text{SiO(OH)}_3^-$ 、  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 または  $\text{Al(OH)}_4^-$ 、  
 10 並びにこれらの混合物である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

15. 水酸化カルシウムが、レーザー回折散乱法により測定した平均 2 次粒子  
 径が、0.1～1.0  $\mu\text{m}$  である請求項 12 に記載の樹脂組成物。

15 16. 水酸化カルシウムは、 BET 法比表面積が  $5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$  である請求  
 項 12 に記載の樹脂組成物。

17. 水酸化カルシウムが、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金  
 属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e)  
 20 リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング  
 剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、および(h) 珪素系化合物、燐系化  
 合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸、からなる群から選ばれる少  
 なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項 12 に記載の  
 25 樹脂組成物。

25

18. 合成樹脂がポリ塩化ビニルまたはフッ素ゴムである請求項 12 に記載の  
 樹脂組成物。

19. さらに、(iii) ハイドロタルサイト 0.1 ~ 1.0 重量部を含有する請求項 12 に記載の樹脂組成物。

20. (iii) ハイドロタルサイトが下記式 (2)



(式中、 $A^{n-}$ は、 $ClO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、またはこれらの混合物である。

$x$ 、 $y$ 、 $z$  および  $m$  は、 $y + z = 1$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $0 \leq m < 1$ 、を満足する。)

で表わされる請求項 19 に記載の樹脂組成物。

10

21. (ii) 水酸化カルシウム (CH) と、(iii) ハイドロタルサイト (HT) との重量比が、 $CH/HT = 1/9 \sim 9/1$  である請求項 19 に記載の樹脂組成物。

15

22. ハイドロタルサイトが 200°C 以上での焼成品である請求項 19 に記載の樹脂組成物。

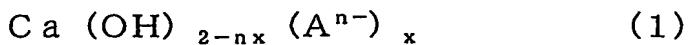
20

23. ハイドロタルサイトが、(a) 高級脂肪酸、(b) 高級脂肪酸のアルカリ金属塩、(c) 高級アルコールの硫酸エステル、(d) アニオン系界面活性剤、(e) リン酸エステル、(f) シラン系、チタネート系、アルミニウム系のカップリング剤、(g) 多価アルコールの脂肪酸エステル、並びに (h) 珪素系化合物、燐系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸または有機酸、からなる群から選ばれる少なくとも一種の表面処理剤により表面処理されたものである請求項 19 に記載の樹脂組成物。

25

24. 請求項 12 に記載の樹脂組成物からなる成形品。

25. 下記式 (1)

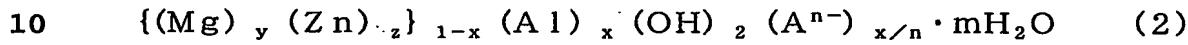


(但し、式中nは1～4の整数、xは0.001～0.2の数、A<sup>n-</sup>は珪素系化合物、磷系化合物、アルミニウム系化合物、無機酸および有機酸よりなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物に由来するアニオンを表す。)  
で表される水酸化カルシウム化合物 (CH) からなる合成樹脂用安定剤。

5

26. さらにハイドロタルサイト (HT) を含み、CH/HT (重量) = 1/9 ~ 9/1 である請求項25に記載の合成樹脂用安定剤。

27. ハイドロタルサイトが、下記式(2)



(式中、A<sup>n-</sup>は、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、またはこれらの混合物である。  
x、y、z およびmは、y+z=1、0.1≤x≤0.5、0.5≤y≤1、0≤  
z≤0.5、0≤m<1、を満足する。)

で表わされる請求項25記載の合成樹脂用安定剤。

15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017120

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00, C08K3/22, C09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00, C08K3/22, C09C1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-106521 A (Yabashi Industries Co., Ltd.), 02 July, 1982 (02.07.82), Claims; example 4; table 4. (Family: none)	1-10
Y		11-27
X	JP 9-278435 A (RYOKO Lime Industry Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Claims; Par. No. [0046]; examples 1, 2, 7, 8 (Family: none)	1,2,8-10 11-13,15-27
Y		
X	JP 9-110423 A (RYOKO Lime Industry Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.97), Claims; examples 1, 4, 6, 10, 11 (Family: none)	1,2,8-10 11-13,15-27
Y		

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 January, 2005 (11.01.05)Date of mailing of the international search report  
01 February, 2005 (01.02.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017120

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-86066 A (Okutama Kogyo Co., Ltd.), 15 May, 1985 (15.05.85), Claims; page 2, upper right column, lines 12 to 18; examples 3, 6 (Family: none)	1,2,7,9,10 11-13,15-27
X Y	JP 50-102620 A (Nihon Cement Co., Ltd.), 14 August, 1975 (14.08.75), Claims; examples 1 to 5 (Family: none)	1,9,10 11,12,15-27
X Y	JP 10-167775 A (Maruai Sekkai Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 June, 1998 (23.06.98), Claim 6; Par. No. [0031] (Family: none)	1-4,9,10 11-27
Y	JP 2003-138149 A (Kabushiki Kaisha Kaisui Kagaku Kenkyusho), 14 May, 2003 (14.05.03), Par. Nos. [0008] to [0025] (Family: none)	11-27
P,X	JP 2003-327427 A (Kyowa Chemical Industry Co., Ltd.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0013], [0029] (Family: none)	1-18,24
P,X	JP 2004-161513 A (Okayama-ken Kyodo Sekkai Kabushiki Kaisha et al.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims; example 2 (Family: none)	1,2,3,6,9,10

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00  
C08K3/22, C09C1/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl. C01F11/02, C04B2/06, C08L101/00  
C08K3/22, C09C1/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-106521 A(矢橋工業株式会社)1982.07.02,	1-10
Y	特許請求の範囲、実施例4、第4表(ファミリーなし)	11-27
X	JP 9-278435 A(菱光石灰工業株式会社)1997.10.28,	1, 2, 8-10
Y	特許請求の範囲、段落【0046】、実施例1, 2, 7, 8(ファミリーなし)	11-13, 15-27
X	JP 9-110423 A(菱光石灰工業株式会社)1997.04.28,	1, 2, 8-10
Y	特許請求の範囲、実施例1, 4, 6, 10, 11(ファミリーなし)	11-13, 15-27

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11.01.2005	国際調査報告の発送日 01.2.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 60-86066 A(奥多摩工業株式会社)1985. 05. 15,	1, 2, 7, 9, 10
Y	特許請求の範囲、第2頁右上欄第12-18行、実施例3, 6 (ファミリーなし)	11-13, 15-27
X	JP 50-102620 A(日本セメント株式会社)1975. 08. 14,	1, 9, 10
Y	特許請求の範囲、実施例1-5 (ファミリーなし)	11, 12, 15-27
X	JP 10-167775 A(マルアイ石灰工業株式会社)1998. 06. 23,	1-4, 9, 10
Y	請求項6、段落【0031】 (ファミリーなし)	11-27
Y	JP 2003-138149 A(株式会社海水化学研究所)2003. 05. 14, 段落【0008】 - 【0025】 (ファミリーなし)	11-27
P X	JP 2003-327427 A(協和化学工業株式会社)2003. 11. 19、特許請求の 範囲、段落【0012】 - 【0013】、段落【0029】 (ファミリーなし)	1-18, 24
P X	JP 2004-161513 A(岡山県協同石灰株式会社 外1名)2004. 06. 10, 特許請求の範囲、実施例2 (ファミリーなし)	1, 2, 3, 6, 9, 10